

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 8-171935

(43) 【公開日】 平成 8 年 (1996) 7 月 2 日

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(51) 【国際特許分類第 6 版】

H01M 10/40 A

C01G 45/00

51/00 A

53/00 A

H01M 4/02 C

4/58

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 5

【出願形態】 FD

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 6-334249

(22) 【出願日】 平成 6 年 (1994) 12 月 16 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 【発明者】

【氏名】 小路 良浩

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-171935

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) July 2 day

(54) [Title of Invention] LITHIUM SECONDARY BATTERY

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

H01M 10/40 A

C01G 45/00

51/00 A

53/00 A

H01M 4/02 C

4/58

【Request for Examination】 Examination not requested

【Number of Claims】 5

【Form of Application】 Floppy disk

【Number of Pages in Document】 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6-334249

(22) [Application Date] 1994 (1994) December 16 day

(71) [Applicant]

【Applicant Code】 000001889

【Name】 SANYO ELECTRIC CO. LTD. (DB 69-053-7303)

【Address】 Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5

(72) [Inventor]

【Name】 Oji Yoshihiro

【Address】 Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Ho

(72) 【発明者】

【氏名】 西尾 晃治

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 斎藤 俊彦

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
三洋電機株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【構成】 Li_2MnO_3 と、 $LiMO_2$ (但し、 MはC
o及びNiから選ばれた少なくとも一種の元素)との複合体粒子が正極の電極材料として使用されている。

【効果】 非水電解液の溶媒の分解に対して高い活性を有する $LiMO_2$ の活性が Li_2MnO_3 との複合化により低下しているので、正極の表面での溶媒の分解が起こりにくく、充放電を繰り返しても非水電解液が劣化しにくい。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。

ndori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) [Inventor]

[Name] Nishio, Koji

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Ho
ndori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) [Inventor]

[Name] Saito, Toshihiko

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Ho
ndori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

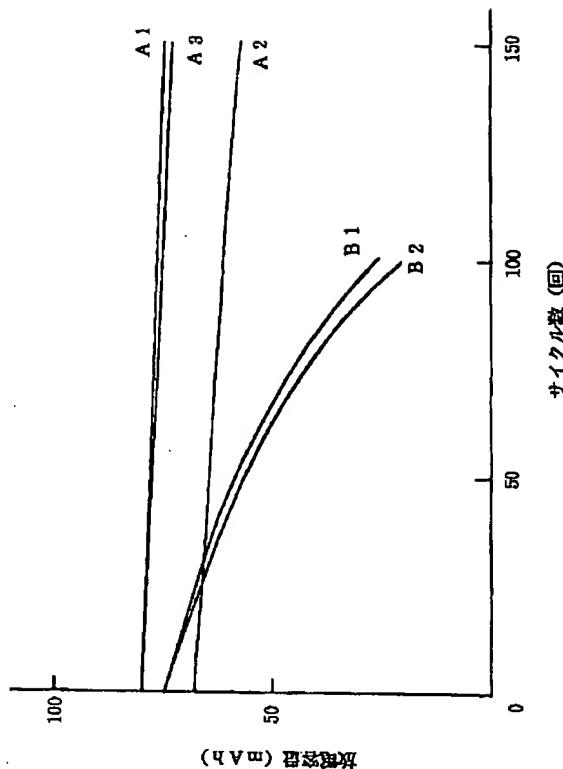
(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Constitution] Li_2MnO_3 and $LiMO_2$ (However, as for M
is chosen from Co and Ni element of at least one kind
which) with composite particle it is used as electrode material
of the positive electrode.

[Effect(s)] Because activity of $LiMO_2$ which possesses high act
ivity vis-a-vis disassembly of solvent of nonaqueous electrolyte
solution it has decreased with composite making of Li_2MnO_3
, disassembly of solvent with surface of positive electrode is
difficult to happen, charge-discharge nonaqueous electrolyte
solution is difficult to deteriorate over again. Because of this,
this invention battery is superior in charge-discharge cycle
property.



【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極と、負極と、溶質及び溶媒からなる非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記正極が、 Li_2MnO_3 と、 LiMO_2 （但し、MはCo及びNiから選ばれた少なくとも一種の元素）との複合体粒子を電極材料とすることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】前記複合体粒子が、 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有してなるものである請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】前記複合体粒子は、 LiMO_2 と Li_2MnO_3 とが粒子中に均一に混在してなるものである請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】前記複合体粒子は、M及びMnの総原子数に対するMnの原子数の比の値が0.005～0.2のものである請求項 1 記載のリチウム二次電池。

[Claim(s)]

[Claim 1] In lithium secondary battery which has with positive electrode and negative electrode and nonaqueous electrolyte solution which consists of solute and solvent, aforementioned positive electrode, the Li_2MnO_3 and LiMO_2 (However, as for M is chosen from Co and Ni element of at least one kind which) with lithium secondary battery which designates that the composite particle is designated as electrode material as feature.

[Claim 2] Aforementioned composite particle, LiMO_2 in particle interior, in particle surface, containing Li_2MnO_3 respectively, lithium secondary battery which it states in the Claim 1 which is something which becomes.

[Claim 3] As for aforementioned composite particle, LiMO_2 and Li_2MnO_3 in particle existing together in uniform, lithium secondary battery which is stated in Claim 1 which is something which becomes.

[Claim 4] As for aforementioned composite particle, lithium secondary battery which is stated in the Claim 1 where value of ratio of number of atoms of Mn for total number of atoms of the M and Mn is something of 0.005 to 0.2.

【請求項 5】前記溶媒が、環状炭酸エステル、非環状炭酸エステル又は環状炭酸エステルと非環状炭酸エステルとの混合溶媒である請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは $LiMO_2$ (但し、MはCo及びNiの少なくとも一種)を正極活物質とするリチウム二次電池の充放電サイクル特性を改善することを目的とした、正極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池が、水の分解電圧を考慮する必要がないことから、正極活物質を適宜選定することにより高電圧化が可能である、エネルギー密度が高いなどの利点を有することから、次世代の二次電池として、注目されている。

【0003】而して、高電圧型のリチウム二次電池の正極活物質として、充電状態において高電位を示す $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ 等の一般式 $LiMO_2$ (但し、MはCo及びNiの少なくとも一種)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物が提案されている。

【0004】しかしながら、この種の正極活物質を使用したリチウム二次電池には、非水電解液の溶媒の分解に対して正極活物質が高い活性を有することに起因して、正極の表面で溶媒の分解が起こるために、充放電サイクル特性が良くないという問題がある。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、溶媒の分解が起こりにくい、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池（以下「本発明電池」と称する。）は、正極と、負極と、溶質及び溶媒からな

[Claim 5] Aforementioned solvent, with cyclic carbonate ester, lithium secondary battery which is stated in the any of Claims 1 through 4 which is acyclic carbonic acid ester or cyclic carbonate ester and acyclic carbonic acid ester amixed solvent.

【Description of the Invention】

【0001】

【Field of Industrial Application】 This invention related to lithium secondary battery, details designated that charge-discharge cycle property of the lithium secondary battery which designates $LiMO_2$ (However, as for M at least one kind of Co and Ni) as positive electrode active material is improved as the objective, it regards improvement of positive electrode.

【0002】

【Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention】 Recently, lithium secondary battery, voltage raising is possible from fact that it is not necessary to consider decomposition potential of water, by selecting the positive electrode active material appropriately, it is observed from fact that it possesses the or other benefit where energy density is high, as secondary battery of next generation.

【0003】 Therefore, as positive electrode active material of lithium secondary battery of high voltage type, in charged state, the lithium containing transition metal oxide which is displayed with $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ and $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ or other General Formula $LiMO_2$ (However, as for M at least one kind of Co and Ni) which show high voltage is proposed.

【0004】 But, originating in possessing activity where positive electrode active material is high vis-a-vis disassembly of solvent of nonaqueous electrolyte solution, there is a problem that in lithium secondary battery which uses positive electrode active material of this kind because disassembly of solvent happens with surface of positive electrode, the charge-discharge cycle property is not good.

【0005】 As for this invention, in order that this problem is solved, being something which can be done, it is to offer lithium secondary battery where as for purpose, disassembly of solvent is difficult to happen, in charge-discharge cycle property is superior.

【0006】

【Means to Solve the Problems】 As for lithium secondary battery (Below "this invention battery" with it names.) which relates to this invention in order to achieve the above-

る非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記正極が、 Li_2MnO_3 と、 LiMO_2 （但し、MはCo及びNiから選ばれた少なくとも一種の元素）との複合体粒子を電極材料とするものである。

【0007】上記複合体粒子としては、例えば、 LiMnO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有するものや、 LiMO_2 と Li_2MnO_3 とが粒子中に均一に混在するものが挙げられる。 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子が、放電容量の大きいリチウム二次電池を得る上で好ましい。

【0008】また、本発明電池に於ける複合体粒子は、M及びMnの総原子数に対するMnの原子数の比の値が0.005～0.2のものが好ましい。この比の値が、この範囲を外れると、充放電サイクル特性が低下する傾向がある。

【0009】本発明電池の非水電解液の溶媒としては、充放電サイクル特性に特に優れたリチウム二次電池を得る上で、環状炭酸エステル、非環状炭酸エステル又は環状炭酸エステルと非環状炭酸エステルとの混合溶媒が好ましい。

【0010】環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートが例示され、また非環状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートが例示される。環状炭酸エステルの中では、エチレンカーボネートが特に好ましい。

【0011】本発明電池の非水電解液の溶質としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 が例示されるが、特に制限されない。

【0012】本発明電池の負極としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを電極材料とするものが例示される。リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料や、リチウムーアルミニウム合金、リチウムー錫合金、リチウムー鉛合金等のリチウム合金が例示される。

mentioned object, aforementioned positive electrode, Li_2MnO_3 and the LiMO_2 (However, as for M is chosen from Co and Ni element of at least one kind which) with is something which designates composite particle as electrode material in the lithium secondary battery which has with positive electrode and negative electrode and nonaqueous electrolyte solution which consists of solute and solvent.

[0007] As above-mentioned composite particle, for example LiMO_2 in particle interior, Li_2MnO_3 in the particle surface, those which are contained respectively. You can list those where LiMO_2 and Li_2MnO_3 in particle exist together in uniform. LiMO_2 in particle interior, Li_2MnO_3 in particle surface, composite particle which is contained respectively, when obtaining lithium secondary battery where discharge capacity is large is desirable.

[0008] In addition, as for composite particle in this invention battery, value of ratio of the number of atoms of Mn for total number of atoms of M and Mn those of the 0.005 to 0.2 is desirable. When value of this ratio, deviates from this range, there is a tendency where charge-discharge cycle property decreases.

[0009] As solvent of nonaqueous electrolyte solution of this invention battery, when obtaining lithium secondary battery which especially is superior in charge-discharge cycle property, cyclic carbonate ester, acyclic carbonic acid ester or cyclic carbonate ester and acyclic carbonic acid ester mixed solvent is desirable.

[0010] As cyclic carbonate ester, ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate and vinylene carbonate are illustrated, dimethyl carbonate, diethyl carbonate and methylethyl carbonate are illustrated in addition as acyclic carbonic acid ester. In cyclic carbonate ester, ethylene carbonate especially is desirable.

[0011] As solute of nonaqueous electrolyte solution of this invention battery, LiPF_6 , LiClO_4 , the LiBF_4 and LiCF_3SO_3 are illustrated, but especially it is not restricted.

[0012] As negative electrode of this invention battery, those which designate substance or the metallic lithium which intercalation and deintercalation doing lithium ion is possible as electrode material are illustrated. graphite, coke, organic pyrolysis or other carbon material and lithium-aluminum alloy and lithium-tin alloy, the lithium-lead alloy or other lithium alloy is illustrated intercalation and deintercalation lithium ion as substance whose it is possible to do.

[0013]

【作用】 Li_2MnO_3 と LiMO_2 (活性物質) との複合体粒子が正極材料として使用されているので、正極の表面での溶媒の分解が起こりにくくなり、充放電サイクル特性が向上する。これは、複合体粒子中の Li_2MnO_3 が、溶媒の分解に対して高い活性を示す LiMO_2 の活性を低下させるためと考えられる。因みに、 Li_2MnO_3 は、充放電には関与しない。

【0014】特に、 LiMO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子を正極材料として使用した場合には、充放電サイクル特性が向上するだけでなく、理由は現在のところ定かでないが、 LiMO_2 の利用率が向上して放電容量も増大する。

[0015]

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0016] (実施例 1)

【正極の作製】 Li_2CO_3 と CoCO_3 を、 $\text{Li} : \text{Co}$ の原子比 1.2 : 1.0 で混合した後、850°C で 10 時間熱処理して、 $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$ を得た。次いで、この $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$ と、 MnO_2 を、 $\text{Co} : \text{Mn}$ の原子比 1.0 : 0.1 で混合した後、850°C で 10 時間熱処理して、正極材料を作製した。

【0017】この正極材料を、X 線光電子分光法を用いて、Ar イオンエッティングにより徐々に表面から粒子内部まで分析したところ、Mn が表面にしか存在しないことが分かった。この事実から、この正極材料が、 LiCoO_2 を粒子内部に、 Li_2MnO_3 を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子からなるものであることを確認した。

【0018】次いで、上記正極材料と、導電剤としての炭素粉末と、接着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比 80 : 10 : 10 で混合した後、ペレット状に成型して、正極を作製した。

【0019】【負極の作製】金属リチウム圧延板を打ち抜いて負極を作製した。

[0013]

[Work or Operations of the Invention] Because composite particle of Li_2MnO_3 and LiMO_2 (active substance) it is used, as anode material disassembly of solvent with surface of positive electrode becomes difficult to happen, charge-discharge cycle property improves. As for this, Li_2MnO_3 in composite particle, can think of activity of the LiMO_2 which shows high activity vis-a-vis disassembly of the solvent for sake of it decreases. In association, Li_2MnO_3 does not participate in charge-discharge.

[0014] Especially, when LiMO_2 in particle interior, Li_2MnO_3 in particle surface, the composite particle which is contained respectively you use, as anode material charge-discharge cycle property it improves not only, reason is not certain at present. use ratio of LiMO_2 improving, it increases also discharge capacity.

[0015]

[Working Example(s)] Below, this invention furthermore is explained in detail on basis of the Working Example, but this invention it is not something which is limited in the below-mentioned Working Example, modifying appropriately in range which does not modify gist, it is something whose it is possible to execute.

[0016] (Working Example 1)

[Production of positive electrode] After mixing with Li_2CO_3 and CoCO_3 , with atomic ratio 1.2:1.0 of the $\text{Li} : \text{Co}$, 10 hours thermal processing doing with 850°C, it acquired $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$. Next, after mixing with this $\text{Li}_{1.2}\text{CoO}_2$ and MnO_2 , with atomic ratio 1.0: 0.1 of the $\text{Co} : \text{Mn}$, 10 hours thermal processing doing with 850°C, it produced anode material.

[0017] When you analyzed gradually from surface to particle inside this anode material, making use of X-ray photoelectric spectroscopy, with Ar ion etching, Mn not existing you understood in only surface. From this fact, this anode material, LiCoO_2 in particle inside, Li_2MnO_3 in the particle surface, verified that it is something which consists of composite particle which is contained respectively.

[0018] Next, after mixing with fluororesin as carbon powder and adhesive as the above-mentioned anode material and conductor, with weight ratio 80:10:10, molding doing in pellet, it produced positive electrode.

[0019] [Production of negative electrode] Driving out metallic lithium rolled sheet, it produced negative electrode.

【0020】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネート(EC)にLiPF₆を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0021】〔電池の組立〕上記の正極、負極及び非水電解液を用いて扁平型の正極支配の本発明電池A1を組み立てた(電池寸法:外径24.0mm、厚み3.0mm)。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用した。

【0022】(実施例2) Li₂CO₃とCoCO₃とMnO₂とを、Li:Co:Mnの原子比1.2:1.0:0.1で混合した後、850°Cで20時間熱処理して、正極材料を作製した。

【0023】この正極材料を、先と同様のX線光電子分光法により分析したところ、Mnが表面から内部にわたって均一に分布していることが分かった。この事実から、この正極材料が、LiCoO₂とLi₂MnO₃とが粒子中に均一に混在した複合体粒子からなるものであることを確認した。

【0024】次いで、この正極材料を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A2を組み立てた。

【0025】(実施例3) Li₂CO₃とCoCO₃とNi(OH)₂とを、Li:Co:Niの原子比1.2:0.5:0.5で混合した後、850°Cで10時間熱処理して、Li_{1.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O₂を得た。次いで、このLi_{1.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O₂と、MnO₂とを、Co+Ni:Mnの原子比1.0:0.1で混合した後、850°Cで10時間熱処理して、正極材料を作製した。

【0026】この正極材料を、先と同様のX線光電子分光法により分析したところ、Mnが表面にしか存在しないことが分かった。この事実から、この正極材料が、Li_{1.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O₂を粒子内部に、Li₂MnO₃を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子からなるものであることを確認した。

【0027】次いで、この正極材料を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A3を組み立てた。

【0028】(比較例1) Li₂CO₃とCoCO₃とを、Li:Coの原子比1.0:1.0で混合した後、850°Cで20時間熱処理して、LiCoO₂を得た

[0020] [Manufacturing nonaqueous electrolyte solution] 1 mole /liter melting LiPF₆ in ethylene carbonate (EC), it manufactured nonaqueous electrolyte solution.

[0021] [Assembly of battery] This invention battery A1 of positive electrode control of flat type was assembled theabovementioned positive electrode, making use of negative electrode and nonaqueous electrolyte solution (battery dimension: outer diameter 24.0 mm and thickness 3.0 mm). Furthermore, microporous membrane of polypropylene was used as separator.

[0022] (Working Example 2) After mixing with Li₂CO₃ and CoCO₃ and MnO₂, with theatomic ratio 1.2:1.0:0.1 of Li:Co:Mn, 20 hour thermal processing doing with 850°C, it produced the anode material.

[0023] This anode material, when was analyzed with X-ray photoelectric spectroscopy which is similar to ahead, Mn, it understood that it has been distributed to theuniform from surface over inside. From this fact, this anode material, verified that it is something whichconsists of composite particle where LiCoO₂ and Li₂MnO₃ in particle existtogether in uniform

[0024] Next, other than thing which uses this anode material this invention battery A2 was assembled with as similar to Working Example 1.

[0025] (Working Example 3) After mixing with Li₂CO₃ and CoCO₃ and Ni(OH)₂, with theatomic ratio 1.2:0.5:0.5 of Li:Co:Ni, 10 hours thermal processing doing with 850°C, it acquired the Li_{1.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O₂. Next, after mixing with this Li_{1.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O₂ and MnO₂, with atomic ratio 1.0:0.1 of the Co+Ni:Mn, 10 hours thermal processing doing with 850°C, it produced anode material.

[0026] When you analyzed this anode material, with X-ray photoelectric spectroscopy which is similar to ahead, Mn not existing you understood in only surface. From this fact, this anode material, Li_{1.2}Co_{0.5}Ni_{0.5}O₂ in particle inside, Li₂MnO₃ in theparticle surface, verified that it is something which consists of composite particle whichis contained respectively.

[0027] Next, other than thing which uses this anode material this invention battery A3 was assembled with as similar to Working Example 1.

[0028] (Comparative Example 1) After mixing with Li₂CO₃ and CoCO₃, with atomic ratio 1.0:1.0 of the Li:Co, 20 hour thermal processing doing with 850°C, it acquired LiCoO₂.

。このLiCoO₂を正極材料として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B1を組み立てた。

【0029】(比較例2) Li₂CO₃とCoCO₃とNi(OH)₂とを、Li:Co:Niの原子比1.0:0.5:0.5で混合した後、850°Cで20時間熱処理して、Li_{0.5}Ni_{0.5}O₂を得た。このLi_{0.5}Ni_{0.5}O₂を正極材料として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B2を組み立てた。

【0030】[充放電サイクル試験] 本発明電池A1～A3及び比較電池B1、B2について、3mAで4.1Vまで充電した後、3mAで3.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル特性を調べた。結果を図1に示す。図1は、各電池の充放電サイクル特性を、縦軸に放電容量(mAh)を、また横軸にサイクル数(回)をとって示したグラフである。また、表1に、各電池の1サイクル目及び100サイクル目の各放電容量を示す。

【0031】

【表1】

電池	放電容量(mAh)	
	1サイクル目	100サイクル目
A1	80	76
A2	68	61
A3	80	75
B1	75	26
B2	75	20

【0032】図1及び表1より、本発明電池A1～A3は、比較電池B1、B2に比べて、充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下が少なく、充放電サイクル特性に優れていることが分かる。

【0033】特に、LiMO₂を粒子内部に、Li₂MnO₃を粒子表面に、それぞれ含有する複合体粒子を正極材料として使用した本発明電池A1及びA3では、充放電サイクル初期の放電容量も増大することが分かる。

【0034】[非水電解液の溶媒の種類と充放電サイク

Other than thing which uses this LiCoO₂ as anode material comparison battery B1 was assembled with as similar to Working Example 1.

[0029] (Comparative Example 2) After mixing with Li₂CO₃ and CoCO₃ and Ni(OH)₂, with the atomic ratio 1.0:0.5:0.5 of Li:Co:Ni, 2.0 hour thermal processing doing with 850 °C, it acquired the Li_{0.5}Ni_{0.5}O₂. Other than thing which uses this Li_{0.5}Ni_{0.5}O₂ as anode material comparison battery B2 was assembled with as similar to Working Example 1.

[0030] [Charge-discharge cycle test] Concerning this invention battery A1 to A3 and comparison battery B1, B2, with 3mA to 4.1V aftercharging, with 3mA charge-discharge cycle test which designates step which discharges as 1 cycle was done to 3.0V, charge-discharge cycle property of each battery was inspected. result is shown in Figure 1. Figure 1, charge-discharge cycle property of each battery, in vertical axis discharge capacity (mAh), in addition taking number of cycles (times) in horizontal axis, is graph which it shows. In addition, in Table 1, 1st cycle of each battery and each discharge capacity of the 100th cycle are shown.

[0031]

[Table 1]

[0032] It understands that from Figure 1 and Table 1, as for this invention battery A1 to A3, decrease of discharge capacity which accompanies repetition of charge-discharge in comparison with comparison battery B1, B2, is less, is superior in charge-discharge cycle property.

[0033] Especially, Li₂MnO₃ in particle interior, Li₂MnO₃ in particle surface, with this invention battery A1 and A3 which use composite particle which is contained respectively as anode material, it understands that also discharge capacity of the charge-discharge cycle initial stage increases.

[0034] (types of solvent of nonaqueous electrolyte solution an

ル特性の関係】非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネートに代えて表2に示す種々の溶媒を使用したこと以外は実施例1と同様にして、溶媒のみが異なる12種の本発明電池A4～A15を組み立てた。次いで、これらの各電池について、先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目及び100サイクル目の各放電容量を求めた。結果を表2に示す。なお、表2には、実施例1で組み立てた本発明電池A1の結果も、表1より転記して示してある。

【0035】

【表2】

電池	溶媒（混合溶媒の体積比は全て1:1）	放電容量（mAh）	
		1サイクル目	100サイクル目
A1	EC	80	76
A4	PC	80	70
A5	BC	80	70
A6	DMC	80	74
A7	DEC	80	76
A8	MEC	80	74
A9	EC/DMC	80	74
A10	EC/DEC	80	76
A11	EC/MEC	80	74
A12	THF	75	60
A13	γ-BL	80	63
A14	DME	75	60
A15	EME	75	60

(注) EC:エチレンカーボネート, PC:プロピレンカーボネート, BC:ブチレンカーボネート, DMC:ジメチルカーボネート, DEC:ジエチルカーボネート, MEC:メチルエチルカーボネート, THF:テトラヒドロフラン, γ-BL:γ-ブチロラクトン, DME:1,2-ジメトキシエタン, EME:1,2-エトキシメトキシエタン

【0036】表2に示すように、本発明電池A1、A4～A11は、本発明電池A12～A15に比べて、100サイクル目の放電容量が特に大きく、充放電サイクル特性に極めて優れている。この事実から、本発明に於ける非水電解液の溶媒としては、環状炭酸エステル、非環状炭酸エステル又は環状炭酸エステルと非環状炭酸エステルとの混合溶媒を使用することが好ましいことが分かる。

d something related to charge-discharge cycle property) as solvent of nonaqueous electrolyte solution, replacing to ethylene carbonate, other than thing which uses the various solvent which it shows in Table 2 it assembled this invention battery A4 to A15 of the 12 kinds where only solvent differs with as similar to Working Example 1. Next, charge-discharge cycle test was done with same condition as ahead concerning these each battery, 1st cycle of each battery and each discharge capacity of 100th cycle were sought. result is shown in Table 2. Furthermore, also result of this invention battery A1 which was assembled with Working Example 1, posting from Table 1, is shown in Table 2.

【0035】

【Table 2】

[0036] As shown in Table 2, as for this invention battery A1, A4 to A11, discharge capacity of 100th cycle especially is large in comparison with this invention battery A12 to A15, quite is superior in the charge-discharge cycle property. cyclic carbonate ester, it understands from this fact, as solvent of nonaqueous electrolyte solution in the this invention, that it is desirable to use acyclic carbonic acid ester or cyclic carbonate ester and the acyclic carbonic acid ester mixed solvent.

【0037】〔複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量と充放電サイクル特性の関係〕実施例 1 と同様の方法により、複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量が異なる 9 種の正極材料を作製し、これらの正極材料を各同量使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を組み立てた。次いで、これらの各電池について、先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の 1 サイクル目及び 100 サイクル目の各放電容量を求めた。結果を図 2 に示す。

【0038】図 2 は、各電池に使用した複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量と充放電サイクル特性の関係を、縦軸に 1 サイクル目又は 100 サイクル目の放電容量 (mAh) を、横軸に複合体粒子中の Co 及び Mn の総原子数に対する Mn の原子数の比の値 [Mn の原子数 / (Co の原子数 + Mn の原子数)] をとって示したグラフである。同図より、充放電サイクル特性に特に優れたりチウム二次電池を得るためには、Co 及び Mn の総原子数に対する Mn の原子数の比の値が 0.005 ~ 0.2 である特定の Li_2MnO_3 含有量の複合体粒子からなる正極材料を使用することが好ましいことが分かる。

【0039】上記実施例では、本発明を扁平型電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明は電池の形状に特に制限があるわけではなく、円筒型、角型など、他の種々の形状のリチウム二次電池に適用し得るものである。

【0040】

【発明の効果】非水電解液の溶媒の分解に対して高い活性を有する LiMO_2 の活性が Li_2MnO_3 との複合化により低下しているので、正極の表面での溶媒の分解が起こりにくく、充放電を繰り返しても非水電解液が劣化しにくい。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例で組み立てた本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示すグラフである。

[0037] Anode material of 9 kind where Li_2MnO_3 content of composite particle differs (Li_2MnO_3 content of composite particle and something related to charge-discharge cycle property) depending upon the method which is similar to Working Example 1, was produced, other than the thing which these anode material each same amount is used lithium secondary battery was assembled with as similar to Working Example 1. Next, charge-discharge cycle test was done with same condition as ahead concerning these each battery, 1st cycle of each battery and each discharge capacity of 100th cycle were sought. result is shown in Figure 2.

[0038] Figure 2 Li_2MnO_3 content of composite particle which is used for each battery and relationship of charge-discharge cycle property, in vertical axis discharge capacity (mAh) of 1st cycle or the 100th cycle, taking Co in composite particle and value of ratio of the number of atoms of Mn for total number of atoms of Mn (number of atoms / of Mn (number of atoms of number of atoms + Mn of Co)) in the horizontal axis, is graph which it shows. In order from same Figure, to obtain lithium secondary battery which especially is superior in charge-discharge cycle property, it understands that it is desirable to use the anode material which consists of composite particle of specific Li_2MnO_3 content where value of ratio of number of atoms of Mn for total number of atoms of Co and the Mn is 0.005 to 0.2.

[0039] With above-mentioned Working Example, listing case where this invention is applied to flat type battery to example, you explained, but this invention is not the case that it is especially restriction in shape of battery, is, something which such as cylinder it can apply to lithium secondary battery of the other various shape and rectangular type.

[0040]

[Effects of the Invention] Because activity of LiMO_2 which possesses high activity vis-a-vis disassembly of solvent of nonaqueous electrolyte solution it has decreased with composite making of Li_2MnO_3 , disassembly of solvent with surface of positive electrode is difficult to happen, charge-discharge nonaqueous electrolyte solution is difficult to deteriorate over again. Because of this, this invention battery is superior in charge-discharge cycle property.

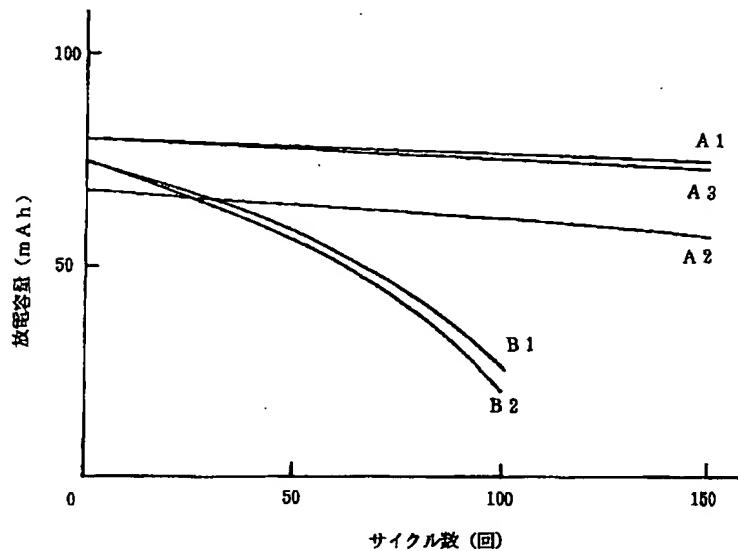
[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a graph which shows charge-discharge cycle property of this invention battery and comparison battery which were assembled with Working Example.

【図 2】複合体粒子の Li_2MnO_3 含有量と充放電サイクル特性の関係を示したグラフである。

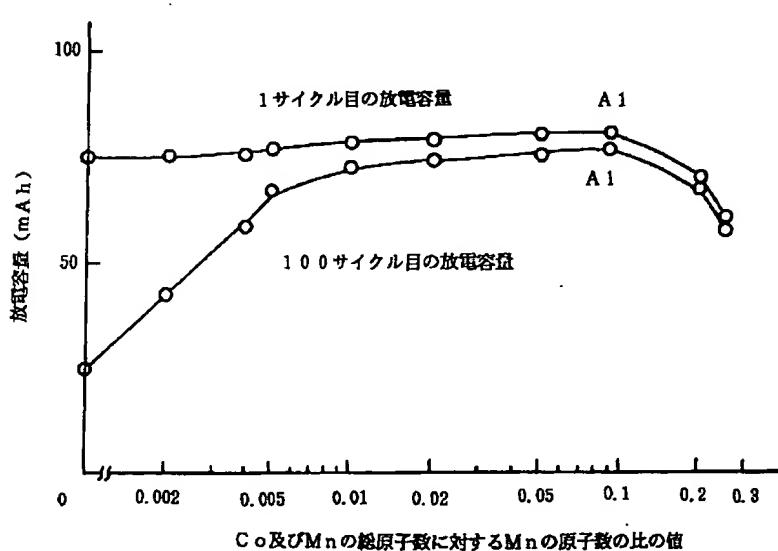
[Figure 2] It is a Li_2MnO_3 content of composite particle and a graph which shows relationship of the charge-discharge cycle property.

【図 1】



[Figure 1]

【図 2】



[Figure 2]